

Тимофеев Константин Леонидович

**СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОКОВ
ГОРНО–МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Специальность

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в исследовательском центре ОАО “Уралэлектромедь” в составе ООО “УГМК–Холдинг” и кафедре металлургии тяжелых цветных металлов ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

Научный руководитель: Набойченко Станислав Степанович,
член–корреспондент РАН,
заслуженный деятель науки и техники РФ,
профессор, доктор технических наук

Официальные оппоненты: Рычков Владимир Николаевич
доктор химических наук,
профессор ФГАОУ ВПО “Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина”,
директор физико-технологического
института

Богданов Владимир Иванович
кандидат технических наук,
ОАО «Екатеринбургский завод
по обработке цветных металлов»
директор по производству

Ведущая организация: ОАО “Уралгидромедь”
(г. Полевской, Свердловская обл.)

Защита диссертации состоится 12 апреля 2013 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина” по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО “УрФУ”, аудитория Х-509.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

Автореферат диссертации разослан ____ марта 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Рост промышленного производства на предприятиях горно–металлургического комплекса Уральского региона вызывает, повышение объема сточных вод с технологических переделов. Недостаточно очищенные сточные воды промышленных и коммунальных предприятий являются основным источником загрязнения и засорения естественных водоемов, приводят к существенным физико–химическим изменениям свойств и состава воды, осложняя ее хозяйственное и бытовое потребление.

Очистка сточных вод предполагает технологическую их обработку с целью удаления из них вредных веществ, обеспечивая эффективный водооборот – максимально возможное использование вторичной воды в технологических процессах при минимальном сбросе в открытые водоемы. Одновременно решается задача доизвлечения присутствующих ценных элементов.

Для рационального потребления водных ресурсов на современном этапе развития промышленности определены следующие приоритетные направления:

- полное, многоцикличное использование в производстве природной воды и расширенное воспроизводство запасов пресной воды;
- разработка новых технологических процессов, сводящих к минимуму потребление свежей воды и загрязнение природных водоемов стоками.

Производственные сточные воды горнорудного предприятия филиал “Сафьяновская медь” ОАО “Уралэлектромедь” проходят очистку по известковой технологии, когда смешанные в усреднителе-накопителе растворы нейтрализуют известковым молоком до значений $\text{pH} \geq 11,5$ и подают в трехсекционный прудок–накопитель, где происходит их отстаивание и осветление, с последующим сбросом в реку Реж, которая относится к категории объектов рыбохозяйственного назначения. Состав очищенной воды, мг/дм^3 : $\leq 1,0 \text{ Cu}$; $\leq 40 \text{ Zn}$; $0,1 \text{ Fe}$; $300\text{--}600 \text{ Ca}$; $50\text{--}150 \text{ Mg}$; $\text{pH } 6,5\text{--}10,5$, не удовлетворяет нормативам ПДК, в частности, по меди и цинку: $0,001$ и $0,01 \text{ мг/дм}^3$, соответственно. Доизвлечение тяжелых цветных металлов из стоков горно–металлургических предприятий до принятых ПДК для рыбохозяйственных водоемов определяет актуальность темы выполненных исследований.

Цель работы. Обоснование, исследование и разработка сорбционной технологии очистки от тяжелых металлов стоков горно–металлургических предприятий с использованием селективных ионитов вплоть до величин

предельно допустимых концентраций для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Задачи исследований.

1. Исследовать основные физико-химические свойства природных сорбентов на основе цеолитов, а также синтезированных сульфокатионитов и аминодиуксусных смол, определяющих возможность селективного выделения тяжелых металлов из водной фазы.

2. Установить зависимости показателей процесса сорбции катионов металлов–примесей из различных по составу водных растворов от природы ионов и извлекаемых компонентов с целью обоснования выбора селективных сорбентов;

3. Выявить математические зависимости показателей (Y_i) операций сорбции и десорбции тяжелых металлов от величины основных технологических параметров (X_j) для последующего их использования в системах управления и автоматизации разработанной технологии;

4. Оптимизировать режимы функционирования процессов и агрегатов по переработке промышленных сточных вод для снижения антропогенного воздействия на экосистемы Уральского региона.

Методы исследований. Использованы стандартные компьютерные программные пакеты; математическая статистика; физико–химические методы исследований и анализа сырья, промежуточных и товарных продуктов, вторичных отходов производства, в частности:

- атомно–абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией (FAAS) (Mg, Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Pb, Ni);
- титриметрия (Cl^- , SO_4^{2-});
- рентгенофазовый анализ (дифрактометр XRD–7000C “Shimadzu”);
- микрорентгеноспектральный анализ (MPCA; S4 Explorer “Bruker”) (C, O, Zn, Ca, Mg, Fe, Mn, Al).

Достоверность полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик исследования и воспроизводимости экспериментальных данных (точность измерений не менее 90–95%) на этапах от лабораторного до опытно-промышленного масштаба.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Показатели процесса доочистки стоков горно–металлургических предприятий от тяжелых цветных металлов до значений ПДК для рыбохозяйственных водоемов посредством разработанной ресурсо– и энергосберегающей сорбционной технологии с использованием природных и

синтезированных ионитов и последующей утилизацией получаемого первичного концентрата металлов.

2. Аппаратурное оформление комплексной переработки сложных по составу электролитов при минимально возможном образовании вторичных производственных отходов и их допустимых выбросах в окружающую среду.

3. Способ утилизации цветных металлов, выделенных при доочистке сточных вод, в условиях существующего производства.

4. Математическое описание операций сорбционного выделения цинка из растворов и регенерации насыщенного ионита для использования в процессах управления и автоматизации разработанной технологии.

Научная новизна.

При взаимодействии минерального сорбента – модифицированного целолита “КФГМ–7” и аминокдиуксусного амфолита “Lewatit TP–207” с катионами тяжелых цветных металлов в гетерофазной системе “твердое–жидкое”:

- величины ДОЕ для ионита “КФГМ–7” к металлам–примесям до проскока извлекаемого компонента уменьшаются в ряду: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb}$;

- лимитирующей стадией процесса сорбции примесей на “КФГМ–7” из разбавленных ($[\text{Me}] \leq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) растворов являются внешнелдффузионный режим для гидроксокомплексов ($\text{pH} \geq 5$); химическая кинетика для катионов металлов ($\text{pH} < 5$), при отсутствии внутрдиффузионного механизма для всех форм металлов;

- кинетические показатели сорбируемости на “КФГМ–7” простых гидратированных катионов (константа скорости обмена, коэффициент диффузии) возрастают по мере снижения энергии гидратации ($-\Delta S_{\text{II}}$, э.е.) металлов в ряду: $\text{Ni}^{2+}(53,8) < \text{Fe}^{2+}(49,4) < \text{Zn}^{2+}(44,2) < \text{Pb}^{2+}(17,2) < \text{Cu}^{2+}(7,5)$,
– при этом степень перехода в состав сорбционного комплекса возрастает при уменьшении сродства катиона металла к ионам воды; величина кажущейся энергии активации (E , кДж/моль) снижается с 32,5 (Ni^{2+}) до 26,2 (Cu^{2+});

- сорбция металлов на “Lewatit TP–207” соответствует уравнениям изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, а сродство ионита к элементам убывает в ряду: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$;

- скорость поглощения примесей на “Lewatit TP–207” из растворов лимитируется как внутренней диффузией, так и химическим взаимодействием: полученные кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением второго порядка, а кажущаяся энергия активации (кДж/моль) снижается в ряду: $\text{Zn}(12,96) > \text{Ca}(6,87) > \text{Mg}(1,54)$;

– механизм сорбции цинка на “Lewatit TP-207” в Na^+ -форме включает гидролиз сульфата цинка и поглощение элемента в виде гидроксокомплекса $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$.

Практическая значимость.

1. Разработаны новые и усовершенствованы существующие технологические операции комплексной переработки стоков, позволяющие:

– производить сорбционную доочистку растворов от тяжелых цветных металлов вплоть до остаточных концентраций, предъявляемых к рыбохозяйственным водоемам с выделением металлов–примесей в форме первичного концентрата, пригодного для утилизации в металлургическом переделе;

– в управляемом, экономически целесообразном режиме очистки от примесей получать регенерированный раствор для использования в водообороте промышленных производств.

2. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) операций сорбции/десорбции меди и цинка из сложных по составу растворов для использования их при создании систем управления и автоматизации разработанной технологии по доочистке стоков горно–металлургических предприятий.

Реализация научно-технических результатов работы.

Для Сафьяновского месторождения ООО “УГМК–Холдинг” подготовлен технологический регламент на разработку экологически безопасной технологии с использованием сорбционной доочистки карьерных и подотваль-ных вод на аппаратах колонного типа с попутным извлечением в состав первичного концентрата меди и цинка. Реальный экономический эффект составил свыше 2,8 млн. руб./год за дополнительно возвращенные в производство цветные металлы; эколого–экономический эффект – 3,3 млн. руб./год за счет снижения степени загрязнения окружающей среды токсикантами – тяжелыми цветными металлами.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на 5 всероссийских и международных научно-технических конференциях в 2012 г. Первое место в Международном форуме научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов “Eurasia Green” в номинации «Чистая вода Евразии» (Екатеринбург, 17–19 мая 2012). Лауреат Премии «Молодые учёные 2012» в рамках 18-ой Международной промышленной выставки «Металл–Экспо 2012» (Москва, 12–16 ноября 2012).

Личный вклад автора.

Научно–теоретическое обоснование, постановка и непосредственное участие в проведении исследований, анализе и обобщении полученных результатов, в подготовке монографии и научных публикаций, во внедрении результатов исследований.

Публикации.

По теме диссертации опубликованы 4 научные работы, 2 из которых в журналах, включен в Перечень ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (первая глава) и пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 135 наименований, приложений.

Материалы диссертации изложены на 153 страницах машинописного текста, в том числе рисунков – 50, таблиц – 39.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой в диссертации темы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрена совокупность основных процессов, применяемых для извлечения цветных металлов из сточных вод: химическое осаждение, электро- и гальванокоагуляция, экстракция, ионная флотация и сорбция. Показано, что наиболее перспективен ионообменный метод очистки, достоинствами которого являются глубина извлечения примесей (99,9 %), доступность аппаратного оформления и отсутствие вторичного загрязнения стока.

Обоснован выбор сорбентов – природных и синтетических ионообменников, применение которых представляет перспективу для полного извлечения цветных.

Во второй главе обобщены результаты исследований по основным физико-химическим процессам взаимодействия природных магнийсодержащих сорбентов (“КФГМ–7” и “Аквамаг–2000”) в системах “жидкое–твердое”.

При очистке смеси конденсатов ($\text{pH} \geq 5$; $\text{Ni} = 0,45\text{--}2,7 \text{ мг/дм}^3$) сорбентом КФГМ–7 после пропускания 770 удельных объемов исходного раствора обнаружен проскок по никелю – свыше $0,01 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует $\text{ДОЕ}_{\text{Ni}} = 0,69 \text{ мг/см}^3$. После водной промывки сорбента показатели очистки растворов от никеля восстановились.

При очистке растворов ($\text{Cu} = 0,65 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Fe} = 0,11 \text{ мг/дм}^3$) с использованием сорбента “Аквамаг–2000” проскок ионов меди в фильтрат произошел

при пропускании раствора в количестве 405 удельных объемов, а проскок ионов железа – 645 удельных объемов. Динамическая обменная емкость по меди и железу составила 0,263 и 0,070 мг/см³, соответственно.

Сорбент КФГМ–7, по сравнению с “Аквамаг–2000”, обладает большей динамической емкостью по металлам–примесям; при его регенерации требуется меньшее количество воды, что определило перспективность его дальнейшего использования.

Селективность КФГМ–7 по отношению к сорбируемым металлам оценивали с помощью стоков, содержащих разные по природе микропримеси – катионы цветных металлов (табл.1).

Таблица 1 – Сорбционные свойства реагента КФГМ–7

Макрокомпонент, мг/дм ³	V _{р-р} /V _{см} до проскока	ДОЕ _{микроприм} г/дм ³	Степень извлечения, %				
			Ni	Zn	Cu	Fe	Pb
Никель (0,9)	770	0,690	98,9	94,5	97,3	89,1	92,2
Цинк (0,47)	550	0,256	99,9	97,8	99,5	60,5	96,5
Медь (0,18)	545	0,098	99,8	97,7	99,4	60,1	96,3
Железо (0,24)	245	0,058	82,5	97,4	95,0	58,3	93,5
Свинец (0,095)	240	0,023	82,4	97,3	95,2	58,5	93,7

Показано, что значения ДОЕ сорбента КФГМ–7 до проскока микропримеси уменьшаются в ряду: Ni > Zn > Cu > Fe > Pb.

Прямые, полученные в координатах “ln(1–F)–t” (F – относительная величина сорбции $F = a/a_{\infty}$), указывают на то, что сорбция металлов–примесей при исходной концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/ дм³ и pH 7,5–8,0 определяется закономерностями пленочной кинетики. В табл.2 приведены расчётные значения B, D и $\tau_{0,5}$ по кинетическим кривым сорбции металлов для $\alpha = 0,5$ и $\delta = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см.

Таблица 2 – Показатели сорбции металлов на КФГМ–7 при pH ≥ 7,5

Металл	C ₀ , моль/дм ³	COE·10 ² , моль/дм ³	г _{зерна} ·10 ² , см	B·10 ⁴ , с ⁻¹	D·10 ⁸ , см ² /с	τ _{0,5} ·10 ⁻⁶ , с
Fe	1·10 ⁻⁵	2,3–2,6	5	0,210	0,633	1,362
Cu				0,422	1,267	0,681
Ni				0,596	1,792	0,481
Zn				0,446	1,342	0,643
Pb				0,186	0,558	1,545

Значения константы скорости обмена (B) и коэффициент взаимодиффузии (D) для исследованных металлов–примесей и реагента КФГМ–7

уменьшаются в ряду: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb}$, что согласуется с выявленным уменьшением величины ДОЕ от никеля к свинцу (табл.1).

Установлено, что при сорбции меди из раствора ($\text{pH} \geq 7,5$) увеличение ее концентрации с $1 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и уменьшении радиуса зерен сорбента с $15 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ см значения константы скорости V возрастают до $2,845 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, соответственно, с $0,422 \cdot 10^{-4}$ и $0,945 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При этом, коэффициент D остается величиной постоянной, равной $\sim 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Величина энергии активации $E = 2,92 \text{ кДж/моль}$ ($1,2 \text{ кТ}$), соответствует энергии теплового движения молекул растворителя $E_{\text{тепл.}} \approx 1,0\text{--}1,5 \text{ кТ}$, что характерно для внешнедиффузионного механизма сорбции металлов–примесей на реагенте КФГМ–7.

При сорбции простых гидратированных катионов металлов–примесей из слабокислых ($\text{pH} = 5,0\text{--}5,5$, $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) растворов на реагенте КФГМ–7 кинетические показатели сорбируемости исследованных примесей возрастают при снижении энергии гидратации соответствующих катионов металлов. Значение V в данном ряду следующее, с^{-1} : Ni ($5,66 \cdot 10^{-3}$) $<$ Fe ($6,04 \cdot 10^{-3}$) $<$ Zn ($6,62 \cdot 10^{-3}$) $<$ Pb ($7,04 \cdot 10^{-3}$) $<$ Cu ($7,56 \cdot 10^{-3}$). Чем менее гидратирован катион металла, тем легче он переходит в состав сорбционного комплекса: величина энергии активации (E , кДж/моль) снижается с 32,5 (Ni) до 26,2 (Cu). Полученные значения энергии активации ($E \geq 26 \text{ кДж/моль}$) свидетельствуют об определяющей роли в механизме процесса химической кинетики.

В процессе лабораторных и пилотных испытаний сорбента КФГМ–7 была определена максимально допустимая скорость пропускания дренажной воды, характеризующейся повышенным содержанием железа ($1,1\text{--}3,3 \text{ мг/дм}^3$) и марганца ($0,7\text{--}1,2 \text{ мг/дм}^3$), через фильтрующую загрузку: $V_{\text{р-р}}/V_{\text{см}} \leq 9 \text{ час}^{-1}$, обеспечивающая качество очищенной воды в пределах контрольных показателей.

На основании выполненных исследований был построен опытно–промышленный участок для очистки дренажной воды с проектной производительностью $\sim 10 \text{ м}^3/\text{час}$.

Технологическая схема очистки (рис. 1) включала следующие основные стадии:

- осаждение взвешенных веществ на механическом (песчаном) фильтре;
- очистка от органических примесей на угольном (АГОВ–1) фильтре;
- удаление металлов на сорбционном фильтре.

Сорбционный фильтр загружали сорбентом КФГМ–7 ($V \approx 4,0 \text{ м}^3$).

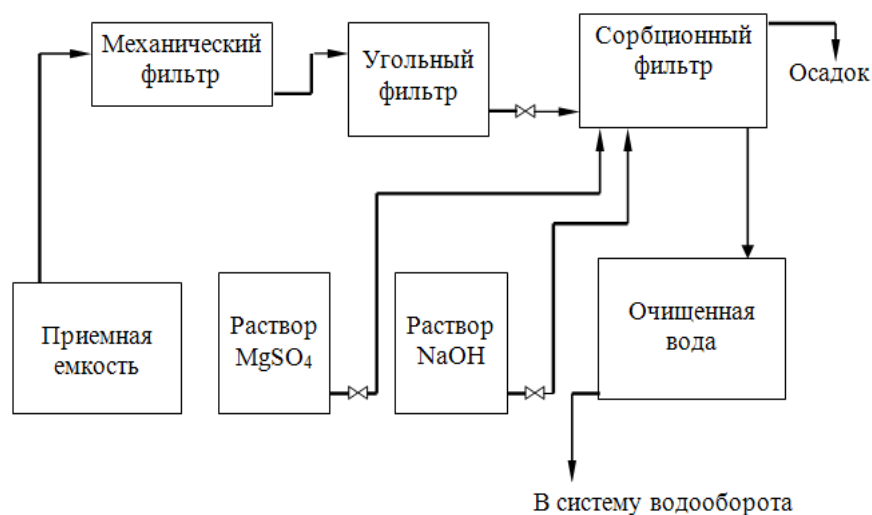


Рис.1. Аппаратурно-технологическая схема очистки дренажных вод

При эксплуатации опытно–промышленной установки продолжительность фильтроцикла для ионита КФГМ–7 составила более 3000 удельных объемов исходных дренажных вод, что свидетельствует о высокой эффективности очистки загрязненных вод от металлов–примесей и перспективности использования исследованного природного сорбента.

Адсорбционный механизм поглощения примесей из растворов с $pH \geq 7,5$ подтверждается резким уменьшением содержания металлов по направлению от поверхности к центру зерна минерального ионита.

В третьей главе изложены результаты исследований по выбору ионообменного материала для глубокой очистки стоков филиала Сафьяновского рудника. Несмотря на положительные результаты, полученные с использованием сорбента КФГМ–7, данный ионит имел сравнительно невысокую емкость и селективность, в частности, по меди и цинку, а также глубину извлечения. Данные недостатки определили актуальность поиска синтетического ионита для поглощения цветных металлов.

Установлено, что наибольшей селективностью к цинку обладает ионит Purolite S 984 ($D_{Zn/Ca} = 131,1$). Однако, значение COE для него ($7,43 \text{ мг/см}^3$) несколько ниже, чем у аминодиуксусных амфолитов Tulsion CH-90 ($8,94 \text{ мг/см}^3$, $D_{Zn/Ca} = 86,26$), Lewatit TP 207 (Na^+) ($8,40 \text{ мг/см}^3$, $D_{Zn/Ca} = 99,39$) и Purolite S 930 Plus ($7,59 \text{ мг/см}^3$, $D_{Zn/Ca} = 13,64$), которые также обладают высокой селективностью к ионам цинка.

Полученные результаты позволили расположить иониты в следующий ряд по мере снижения селективности к цинку: Tulsion CH-90 > Lewatit TP 207 (Na^+) > (Purolite S930 Plus ~ Purolite S984 ~ Lewatit TP 207 (H^+)) > АНКБ-35 >> >> (КУ–23 ~ Amberlite IR–120 ~ ВП–1П ~ Tulsion CXO–12MP ~ КФГМ–7).

Очевидно, что сорбция цинка протекает более эффективно на тех ионитах, где реализуется механизм комплексообразования за счет координации с аминогруппами (ИДА–смолы, полиаминные аниониты). Универсальные же иониты поглощают весь спектр элементов.

Для извлечения цинка использование полиаминных анионитов представляет интерес, однако, ввиду его меньших, в сравнении с медью координационных свойств, использование аминодиуксусных амфолитов является более рациональным.

Все испытанные образцы подтвердили свою высокую селективность, в частности, по отношению к ионам меди: содержание ее в очищенной воде ($< 0,001 \text{ мг/дм}^3$) удовлетворяло нормативам даже для рыбохозяйственных водоемов. Сорбция цинка протекала менее эффективно (рис.2): для АНКБ–35 и S–930 его содержание в очищенной воде превышало ПДК.

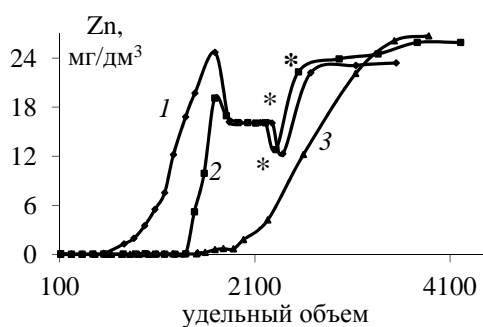


Рис. 2. Выходные кривые сорбции по цинку:
1 – АНКБ-35; 2 – Purolite S-930; 3 – Lewatit TP-207 *) ввод новой порции

Полное насыщение исследованных смол по цинку произошло при пропускании следующего количества удельных объемов ионита: 1690 АНКБ–35; 1690 S–930; 3130 TP–207. Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ ионитов по цинку представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Значения ДОЕ и ПДОЕ ионитов по цинку,

Параметр	Ионит		
	АНКБ–35	S–930	TP–207
ДОЕ, г/дм ³	–	–	15,6
ПДОЕ, г/дм ³	32,6	39,5	47,2

В результате сорбции смолы оказались насыщены только по цинку: для ионита S–930 на цинк приходится 88%, а для TP –207 – 92% емкости по цветным металлам. Согласно полученным данным, при десорбции 15% серной кислотой извлечение цинка составило 99,9%.

По совокупности показателей сорбции смола Lewatit TP-207 выбрана для проведения дальнейших исследований.

В четвертой главе представлены результаты по установлению закономерностей сорбции при взаимодействии амфолита Lewatit TP-207 с водными растворами металлов-примесей.

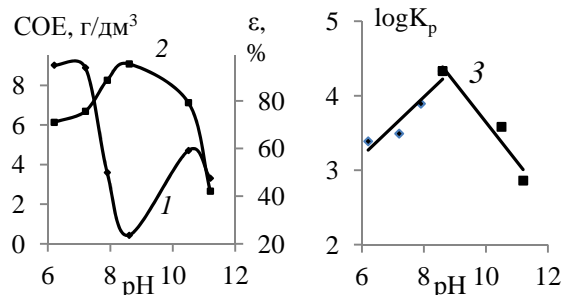


Рис. 3. Зависимость COE (1), извлечения (2) цинка и логарифма коэффициента распределения (3) от величины pH

Установлено, что оптимальное значение pH для извлечения цинка из водного раствора составляет 7,9–8,6 ($\epsilon \geq 88\%$). Вид зависимости “COE–pH” (рис. 3) соответствует зависимости “[Zn]–pH”.

При значениях pH = 10,5–11,2 происходит сорбция отрицательно заряженных гидроксокомплексов цинка, которые не взаимодействуют с карбоксильными группами ионита, и образуют координационные связи с аминогруппами амфолита. Анализ ИК-спектров показал, что при увеличении pH происходит появление новых полос, связанных с переходом от сорбции простых катионных форм цинка, к поглощению его анионных форм.

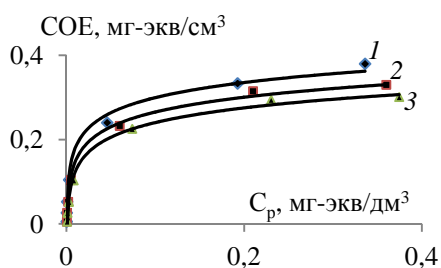


Рис. 4. Изотермы сорбции элементов: Zn (1); Ca (2); Mg (3) с исходной концентрацией 0,5 мг-экв/дм³ (1–3)

ментов из монорастворов.

В ИК-спектрах ионита, насыщенного ионами жесткости, обнаружен ряд характеристических полос, характерных для взаимодействия катионов Me^{n+} с карбоксильными группами. При этом сохранилась исходная полоса при 818 см^{-1} , кроме полосы для ионов Zn (II) в связи с его комплексообразованием.

Результаты экспериментов по сорбции цинка, кальция и магния из монорастворов ионитом TP-207 в Na^{+} -форме показали, что сорбционная емкость ионита возрастает с увеличением равновесной концентрации элементов в растворе (рис.4). Вид выходных кривых сорбции указывает на сродство ионита при извлечении всех исследованных эле-

При малых концентрациях элементов (0,5–25,0 мг-экв/дм³) наилучшим образом процесс сорбции на амфолите Lewatit TP–207 описывается уравнением Ленгмюра (табл. 4). Установлен следующий ряд сродства к смоле при сорбции исследованных элементов: $Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$; емкость ионита по цинку сопоставима по величине с его емкостью по кальцию и магнию.

Таблица 4 – Параметры сорбции элементов

Элемент/ Концентрация, мг-экв/дм ³	по уравнению Ленгмюра			по уравнению Фрейндлиха		
	Q_s , мг-экв/см ³	K_{ads}	R^2	K_s	n	R^2
Zn/0,5	0,30	211,25	0,99	-0,24	0,32	0,98
Ca/0,5	0,26	146,15	0,99	-0,27	0,34	0,96
Mg/0,5	0,27	86,74	0,99	-0,3	0,35	0,96
Ca/23,5	1,41	0,28	0,95	-0,26	0,26	0,99
Mg/8,5	0,78	2,80	0,99	-0,21	0,09	0,96

При сорбции цинка, кальция и магния из трехкомпонентного раствора с исходной концентрацией 0,5 мг-экв/дм³ характер выходных кривых не отличается от вида кривых сорбции из монорастворов. При увеличении содержания ионов кальция и магния с 0,5 мг-экв/дм³ до 17,3 и 11,1 мг-экв/дм³ соответственно при малом соотношении Ж/Т происходит преимущественная сорбция катионов жесткости (рис. 5), а затем их вытеснение ионами цинка, что подтверждает вывод о большем сродстве TP–207 к данному элементу.

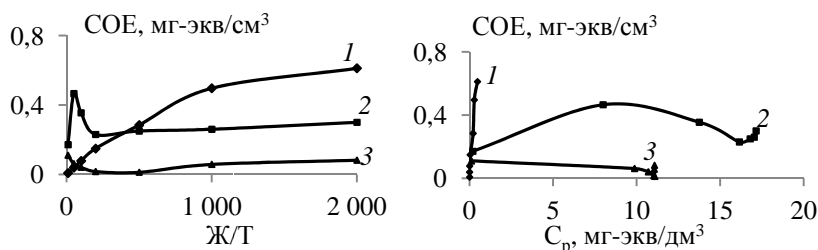


Рис. 5. Изотермы сорбции элементов: цинк (1); кальций (2); магний (3), с концентрацией, мг-экв/дм³: 0,5 (1); 17,3 (2); 11,1 (3)

Согласно данным МРСА, цинком насыщен только поверхностный слой смолы, что свидетельствует о пленочном механизме поглощения цинка. Количество кальция в поверхностном слое сорбента меньше доли цинка, что характерно при механизме взаимного замещения указанных ионов металлов.

На рис. 6 представлены интегральные кинетические кривые сорбции ионов цинка, кальция и магния на амфолите TP–207 в Na⁺-форме ($C = 0,05$ г-экв/дм³; $\omega \approx 52$ с⁻¹; $T/J = 1/150$). Полученные зависимости свидетельствуют о том, что равновесие достигается в течение 30–60 минут с

начала процесса, а повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов.

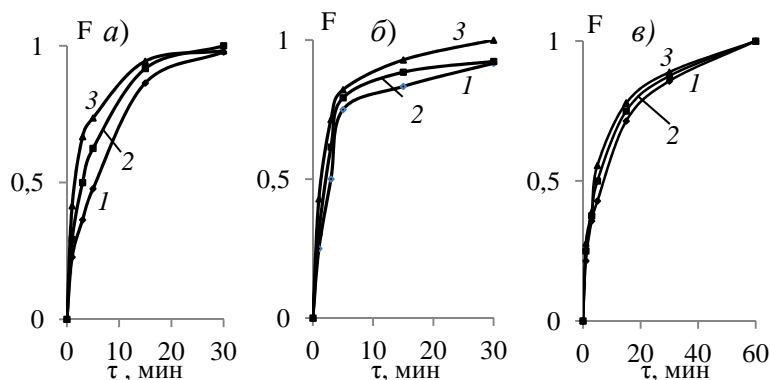


Рис. 6. Интегральные кинетические кривые сорбции металлов: цинк (а); кальций (б); магний (в) при температурах, К: 298 (1); 323 (2); 348 (3)

Таблица 5 – Коэффициенты скорости внутренней диффузии

Элемент	Температура, К	k_d , мг-экв/(см ³ ·мин ^{1/2})	R^2
Zn	298	0,23	0,98
	323	0,26	0,98
	348	0,294	0,91
Ca	298	0,30	0,98
	323	0,35	0,99
	348	0,39	0,98
Mg	298	0,16	0,99
	323	0,19	0,987
	348	0,22	0,97

Таблица 6 – Параметры кинетических моделей сорбции на амфолите Lewatit TP 207

Элемент	Температура, К	Модель первого порядка			Модель второго порядка		
		Q_e	K_1 , с ⁻¹	R^2	Q_e	K_2 , см ³ / (мг-экв·мин)	R^2
Zn (II)	298	1,02	0,166	0,97	1,015	0,22	0,99
	323	1,06	0,195	0,98	1,07	0,31	
	348	1,1	0,244	0,95	1,25	0,48	
Ca (II)	298	1,03	0,285	0,98	0,9	0,42	
	323	1,04	0,314	0,99	0,96	0,52	
	348	1,1	0,33	0,97	1,09	0,63	
Mg (II)	298	1,04	0,128	0,98	0,86	0,22	
	323	1,08	0,13	0,94	0,98	0,24	
	348	1,14	0,132	0,85	1,1	0,24	

Значения коэффициентов корреляции (табл. 5) свидетельствуют о значительной роли гелевой диффузии в механизме процесса. При этом процесс сорбции ионов цинка, кальция и магния наилучшим образом описывается

моделью химической кинетики второго порядка, в соответствие с наибольшими значениями коэффициентов корреляции (табл. 6).

Для исследованных ионов величина энергии активации составила, кДж/моль (кТ): 12,96 (5,3) Zn; 6,87 (2,8) Ca; 1,54 (0,6) Mg. Сравнительно невысокие значения энергии активации (< 20 кДж/моль) свидетельствуют о том, что при сорбции на амфолите TP-207 значительный вклад в общую скорость процесса вносит также диффузия. При этом убывание $\Delta E_{\text{каж}}$ в ряду “Zn–Ca–Mg” является признаком протекания различных реакций на ионите: для цинка характерно комплексообразование с аминогруппами ионита, тогда как для кальция и магния имеет место ионный обмен с подвижными ионами натрия карбоксильных групп.

Более низкие значения энергии активации для магния и кальция, вероятно, также связаны с меньшими кристаллографическими радиусами данных элементов в сравнении с цинком, что увеличивает скорость их перемещения в фазе ионита.

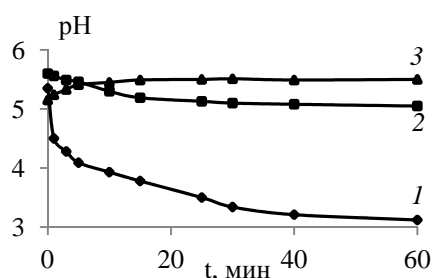


Рис. 7. Зависимость pH равновесного раствора от времени при сорбции элементов: цинк (1); кальций (2); магний (3)

Кроме того, имеет место поглощение еще более крупного гидроксокомплекса цинка $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, что создает дополнительный энергетический барьер сорбции цинка. Подтверждением этому служит уменьшение pH равновесного раствора от времени сорбции, несмотря на использование ионита Na^+ -форме (рис. 7).

В растворе вероятно присутствие только иона ZnOH^+ в результате протекания реакции гидролиза. Именно в такой форме цинк и поглощается амфолитом, а освободившийся ион H^+ приводит к уменьшению pH с 5,35 до 3,12.

Несмотря на то, что процесс сорбции цинка проходит с наибольшими энергетическими ограничениями, ионит обладает высокой селективностью к данному элементу, о чем свидетельствуют значения равновесной обменной емкости (298 К), г-экв/дм³: 1,015 Zn; 0,90 Ca; 0,86 Mg.

Более полное насыщение ионита цинком в сравнении с ионами жесткости подтверждается различием начального объема ионита (10 см³) и в момент сорбционного равновесия. Уменьшение объема ионита в процессе сорбции объясняется тем, что сетчатая полимерная структура ионита обладает упругостью, а проникновение воды внутрь этой сетки приводит к набуханию зёрен смолы. Низкие величины гидратации ионита, насыщенного цинком, вероятно, связаны с возможностью дополнительного “сжатия” с участием

данного катиона. Кальций и магний, во-первых, не “сжимают” ионит, а, во-вторых, не так сильно уменьшают количество осмотически активных частиц в смоле по сравнению с ионом цинка, что также является доказательством различия механизма сорбции цинка и ионов жесткости.

Сорбция примесей из разбавленных растворов (0,7 мг-экв/дм³) лимитируется пленочной кинетикой (табл. 7), о чем свидетельствует уменьшение константы скорости и рост периода полубмена при увеличении зерна ионита.

Таблица 7 – Показатели сорбции элементов из разбавленных растворов

Элемент	Форма ионита	$r_{\text{зерна}} \cdot 10^2$, см	$B \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{0,5}$, мин	$D \cdot 10^7$, см ² /с	COE, мг-экв/см ³
Zn ²⁺	Na ⁺	7,9	0,178	64,5	0,470	0,685
Ca ²⁺			0,175	65,7	0,461	
Mg ²⁺			0,157	73,4	0,412	
Zn ²⁺		6,1	0,213	54,0	0,433	
		5,1	0,246	46,8	0,418	
	Ca ²⁺	7,9	0,150	76,7	0,395	0,595
H ⁺	0,117		98,3	0,308	0,434	

Показано (рис.8), что в широком интервале отношений концентраций Ca/Zn = 1–20 на протяжении первых 60 минут контакта ионита с поликомпонентным раствором скорость извлечения кальция превышает скорость извлечения цинка. Ранее установлено, что ионит в Na⁺-форме в одинаковой степени сорбирует кальций и цинк, однако скорость установления равновесия при сорбции цинка на ионите в кальциевой форме несколько ниже, чем в натриевой. Очевидно, ионит в первую очередь насыщается ионами кальция, после чего происходит его замещение ионами цинка. Ионы магния поглощаются сорбентом незначительно.

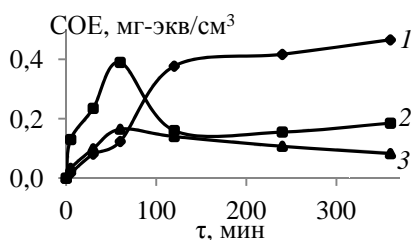


Рис. 8. Интегральные кинетические кривые сорбции из растворов с содержанием элементов, мг-экв/дм³: 0,7 Zn (1); 14,4 Ca (2); 7,2 Mg (3)

Таким образом, ионная форма смолы при совместном присутствии исследованных примесей в водных растворах фактически не оказывает влияния на извлечение цинка, поскольку в процессе сорбции происходит ее переход в кальциевую форму.

В пятой главе представлены результаты укрупненно-лабораторных испытаний на реальных растворах действующей станции нейтрализации ($V_{\text{см}}=1$ дм³, две ступени).

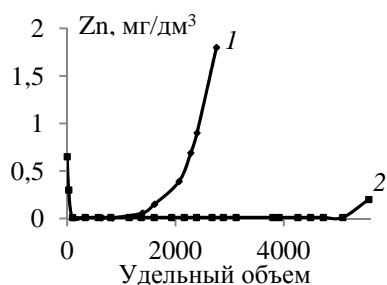


Рис. 9. Выходные кривые сорбции цинка 1 – динатриевая форма; 2 – водородная форма

Как и при лабораторных испытаниях, примесью, лимитирующей процесс сорбции, оказался цинк (рис. 9). Динамическая емкость ионита по цинку как в динатриевой, так и в водородной форме оказалась равна $14,6 \text{ г/дм}^3$ сорбента. Таким образом, подтверждено, что форма заряда ионита не влияет на эффективность сорбции цинка.

Установлена (рис. 10) оптимальная скорость подачи раствора на сорбцию ($V_{\text{раст}}/V_{\text{см}}$), равная 7 час^{-1} . Концентрация иона кальция при пропускании первых 20–40 удельных объемов снижалась с 404–460 до $330\text{--}350 \text{ мг/дм}^3$, что свидетельствует о значительной сорбции данного катиона в начальный период с последующим его замещением катионами цветных металлов.

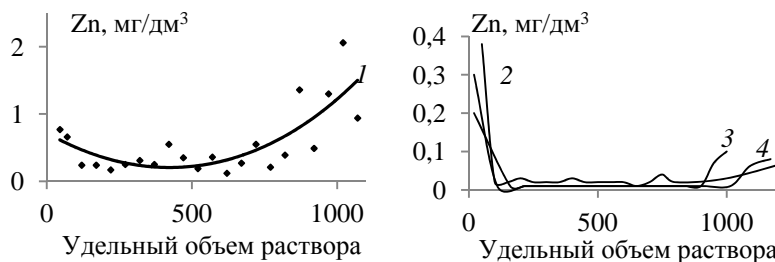


Рис. 10. Выходные кривые сорбции цинка при скорости фильтрования $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}}$, час^{-1} : 25 (1); 10 (2); 7 (3); 5 (4)

На регенерацию иониты выводили в момент проскока по лимитирующей примеси – цинку. При десорбции ионита раствором серной кислоты (150 г/дм^3) степень регенерации составила 99,9 %, а концентрация цинка в богатой порции элюата – $21,1 \text{ г/дм}^3$.

В результате десорбции кальций распределен по всей глубине зерна смолы и не создает поверхностной гипсовой пленки, цинк десорбируется полностью.

Результаты процесса десорбции ионита после первой (I) и второй (II) ступеней сорбции соляной кислотой подтвердили целесообразность предложенной нами ступенчатой очистки для селективного поглощения меди: на первой ступени медь занимает 8,1% емкости ионита, а на второй – только 3,2%. Обнаружено, что несмотря на меньшую селективность сорбента Lewatit TP-207 к ионам жесткости, в сравнении с ионами цветных металлов, их поглощение, в особенности ионов кальция, значительно. Так, на первой

ступени очистки они занимают 29% (11,08 г/дм³) от общей емкости, а на второй – 47% (14,7 г/дм³).

За период укрупненных испытаний обработано 11 м³ исходного раствора и достигнуты следующие устойчивые показатели: извлечение меди и цинка – 99,9 %, содержание металлов в очищенной воде, мг/дм³: <0,001 Cu; <0,01 Zn.

Рекомендовано десорбцию насыщенного Lewatit TP-207 проводить раствором серой кислоты (15%) поэтапно со скоростью 1 час⁻¹ и последующим распределением полученных фракций элюатов.

В шестой главе представлена разработанная в результате укрупненных испытаний технологическая схема доочистки карьерных и подотвальных вод Сафьяновского рудника от меди и цинка (рис.11).

Воду после нейтрализации известковым молоком и отстаивания подвергают операциям фильтрации через песчаную загрузку и слой ионита Lewatit TP-207 в Н⁺-форме и корректировке pH сорбата 10% раствором едкого натра. Очищенную воду используют на технологические нужды, либо направляют на сброс в р. Реж.

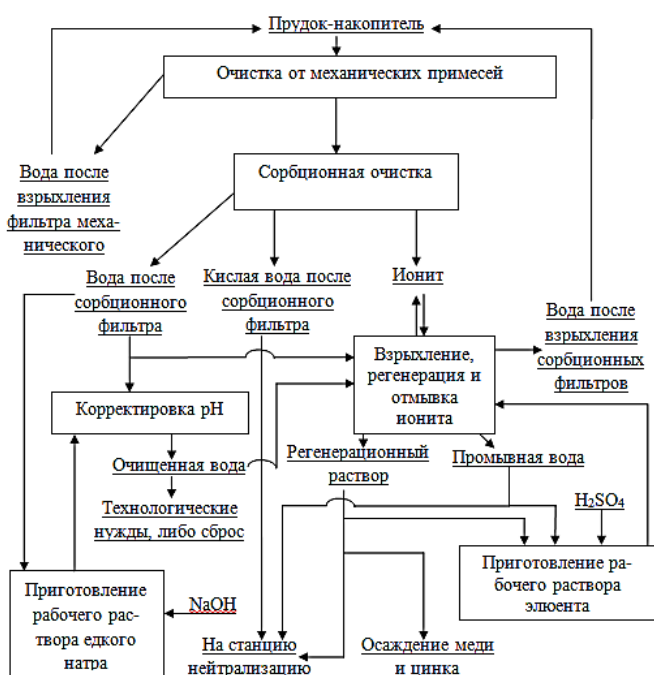


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема доочистки от меди и цинка карьерных и подотвальных вод Сафьяновского месторождения

При проектной производительности участка ~56 м³/час и исходном содержании цинка 6,2 мг/дм³, операцию регенерации смолы производят 26 раз в год 15% раствором серной кислоты с получением ~ 85 м³ богатых элюатов, из которых цинк осаждают 10% известковым молоком, либо 20% раствором соды.

При совместной утилизации кеков после нейтрализации сточных вод и элюатов (1,5% Cu; 5% Zn) в составе шихты шахтный печи дополнительно получено за год ~2 т меди и ~7 т цинка. Наличие в

кеке оксидов кальция (11,2%) и кремния (15%) позволило снизить количество потребляемых флюсовых добавок, т/год: ~14 известняк; ~18 кварцит.

Рассмотрен вариант нейтрализации элюатов 20% растворами соды и едкого натра, использование которых позволило получить богатые

продукты, %: 0,99–1,06 Cu; 31,8–33,9 Zn; 0,015 Fe; 1,29–1,33 Ca; 0,29–0,32 Mg. Выход осадка ~ 0,07 т/ 1 м³. Извлечение цветных металлов – 99,5%. Получаемые осадки утилизируются в цинковом производстве. Дополнительное поступление меди и цинка с 1000 м³ элюатов составило 0,7 т и 23 т, соответственно.

Методами многомерного регрессионного анализа и компьютерного моделирования с использованием стандартных пакетов (“Excel”, “Maple”, “Mathcad”) выведены регрессионные уравнения (1-2) зависимости основных показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) исследованных процессов сорбции и десорбции цинка, использованные для разработки систем эффективного управления и автоматизации разработанных технологий:

– сорбция цинка

$$Y = 12,0 - 0,12X_1X_2 + 0,08X_1X_4 + 0,18X_2X_4 + 2,35X_3X_4 - \quad (1)$$

$$- 0,04X_1^2 - 0,02X_2^2 - 2,35X_3^2 - 0,59X_4^2; R^2 = 0,99$$

где Y – динамическая обменная емкость амфолита ТР–207 по цинку, ДОЕ = 3,8–18,0 г/дм³; X_1 – удельная скорость пропускания исходного раствора, $V = 1–10$ час^{–1}; X_2 – исходная концентрация цинка в растворе, $C_0 = 0,5–20$ мг/дм³; X_3 – температура раствора, $T = 293–373$ К; X_4 – величина рН исходного раствора, $pH_0 = 3–11$

– регенерация ионита раствором серной кислоты

$$Y = 121,1 - 1,04X_5X_8 - 86,92X_6X_7 - 35,0X_6X_8 + 68,3X_7X_8 + \quad (2)$$

$$+ 0,26X_5^2 + 2,96X_6^2 - 3,82X_7^2 + 0,02X_8^2; R^2 = 0,93$$

где Y – степень регенерации ионита, %, X_5 – удельная скорость пропускания элюента, $V = 0,2–5$ час^{–1}; X_6 – температура элюента, $T = 293–353$ К; X_7 – концентрация серной кислоты в элюенте, $[H_2SO_4] = 20–250$ г/дм³; X_8 – степень насыщения ионита, $F = 10–90$ %.

Полученные аналитические зависимости использованы для анализа и оптимизации процессов сорбции цинка и регенерации амфолита, что позволило минимизировать удельные расходы реагентов, увеличить продолжительность фильтроцикла амфолита.

Условная экономия от сокращения платежей за загрязнение водного объекта после внедрения установки очистки оценивается в 3,3 млн. руб. в год.

Общие выводы

1. Среди известных методов извлечения тяжелых металлов из сточных вод и очистки их до норм ПДК сорбционная технология с использованием природных и синтетических ионитов представляется наиболее оптимальной

2. Минеральный сорбент КФГМ–7, по сравнению с “Аквамаг–2000”, обладает большей динамической обменной емкостью (ДОЕ) по металлам–примесям, соответственно, 0,9 и 0,263 г/дм³, и регенерируется меньшим количеством воды. Селективность материала КФГМ–7 по отношению к сорбируемым примесям по величине ДОЕ до проскока микропримеси уменьшается в ряду: Ni > Zn > Cu > Fe > Pb.

3. Сорбция гидроксокомплексов металлов из разбавленных ($Me \leq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) растворов определяется закономерностями пленочной кинетики. Значения константы скорости обмена (В) и коэффициента диффузии (D) уменьшаются в ряду Me: Ni > Zn > Cu > Fe > Pb, что согласуется с выявленным уменьшением величины ДОЕ ионита от никеля к свинцу. Величина энергии активации (2,92 кДж/моль) характерна для внешнедиффузионного механизма сорбции металлов–примесей на сорбента КФГМ–7. Внешнедиффузионный механизм сорбции подтверждается резким уменьшением содержания металлов по направлению от поверхности к центру зерна минерального ионита.

4. При сорбции простых гидратированных примесей из слабокислых (рН 5,0–5,5) растворов кинетические показатели сорбируемости возрастают при снижении энергии гидратации соответствующих катионов металлов ($-\Delta S_{II}$, э.е.) в ряду: Ni (53,8) < Fe (49,4) < Zn (44,2) < Pb (17,2) < Cu (7,5). Величина энергии активации (Е, кДж/моль) снижается с 32,5 (Ni) до 26,2 (Cu), что характерно для протекания процесса в области химической кинетики.

5. На ионите КФГМ–7 начало очистки от марганца связано с накоплением в зернах сорбента гидроксидов металлов, в первую очередь железа (III), на котором проходит последующая сорбция ионов марганца. Продолжительность фильтроцикла составила более 3000 удельных объемов ($V_{\text{раст}}/V_{\text{см}}$), что свидетельствует о высокой технологической эффективности очистки загрязненных вод от металлов–примесей исследованным природным сорбентом.

6. Селективность ионообменных материалов по отношению к катионам цинка снижается в ряду: Tulsion CH–90 > Lewatit TP–207 (Na^+) > > (Purolite S–930 Plus ~ Purolite S–984 ~ TP–207 (H^+ –форма)) > АНКБ–35 >> (КУ–23 ~ Amberlite IR–120 ~ ВП–1П ~ СХО–12МР ~ КФГМ–7); наиболее

эффективны аминодиуксусные амфолиты для глубокой очистки растворов от меди и цинка, в частности Lewatit TP-207.

7. Для извлечения цинка ($\epsilon \geq 88\%$) из растворов на амфолите Lewatit TP-207 оптимальное значение pH составляет 7,9–8,6. Установлен ряд сродства ионита к исследованным катионам: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, в соответствие с которым ионы цинка при насыщении смолы вытесняют из нее ионы жесткости.

Скорость процесса сорбции в 0,05 г-экв/дм³ растворах лимитируется как внутренней диффузией, так и химическим взаимодействием: полученные кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением второго порядка; энергия активации (кДж/моль) снижается в ряду: Zn (12,96) > Ca (6,87) > Mg (1,54), что подтверждает различные механизмы сорбции и вклад нескольких лимитирующих стадий в общую скорость процесса по мере его протекания.

8. При сорбции цинка ионитом в Na^+ -форме pH раствора уменьшается с 5,4 до 3,1, что связано с гидролизом сульфата цинка и поглощением элемента в виде гидросокомплекса $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$. Сорбент обладает наибольшей селективностью к иону цинка, о чем свидетельствуют значения равновесной обменной емкости при 298 К, г-экв/дм³: 1,015 Zn > 0,9 Ca > 0,86 Mg. Природа противоиона смолы не влияет на показатели сорбции цветных металлов, поскольку при совместном присутствии катионов в растворе ионит вначале насыщается кальцием, после чего последний вытесняется цинком.

9. При укрупненных испытаниях сорбционной технологии достигнуты: извлечение цветных металлов – 99,9%, остаточное содержание металлов в очищенной воде, мг/дм³: <0,001 Cu; <0,01 Zn, динамическая обменная емкость ионита по цинку – 14,6 г/дм³ сорбента, оптимальная скорость подачи раствора на сорбцию ($V_{\text{раст}}/V_{\text{см}}$) – 7 час⁻¹.

Растворы серной и азотной кислот (15%) обеспечивают регенерацию ионита – 99,9%. Эффективность десорбции соляной кислотой ниже, вследствие образования хлоридных комплексов цинка и их последующей, вторичной сорбции. Рекомендуются к использованию элюентом является раствор серной кислоты (150 г/дм³), позволяющий получить концентрированные элюаты состава, г/дм³: 21,1 Zn, 0,72 Cu, 0,017 Fe, $\leq 0,9$ Ca, $\leq 1,12$ Mg, 63,8 H₂SO₄.

10. Предложенная технологическая схема доочистки карьерных и подтовальных вод для Сафьяновского месторождения включает операции предварительного удаления взвешенных веществ фильтрацией, сорбцию на смоле Lewatit TP-207 (H^+ -форма) и корректировку pH сорбата раствором едкого

натра. Составлен и утвержден технологический регламент для проектирования промышленного участка.

Цветные металлы из элюатов извлекаются 10%-ным известковым молоком или 20%-ным раствором соды, с утилизацией получаемых осадков в медно–цинковом производстве.

11. Разработанное математическое описание процесса сорбции–десорбции металлов-примесей обеспечивает возможность расчёта оптимального значения ДОЕ смолы от скорости подачи раствора, его pH, концентрации и температуры, а также показателей десорбции в зависимости от скорости подачи элюента, концентрации серной кислоты, степени насыщения ионита и температуры.

12. При внедрении технологии доочистки экономический эффект за счет доизвлечения цветных металлов составит 2,8 млн. руб/год, а условная экономия от “сокращения платежей за загрязнение водного объекта” – 3,3 млн.руб/год.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Тимофеев К.Л., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф. Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод // Цветная металлургия. Известия ВУЗов № 6, 2012. с. 7–10.

2. Тимофеев К.Л., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф. Селективная десорбция amino-карбоксильных амфолитов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2; URL: www.science-education.ru/102-5638 (дата обращения: 17.09.2012)

Отдельные издания:

1. Константин Тимофеев, Геннадий Мальцев. Сорбционная очистка техногенных стоков горных предприятий. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 152 с.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Тимофеев К.Л. Набойченко С.С. Акулич Л.Ф. Магнийсодержащие сорбенты в технологии очистки сточных вод медэлектrolитного производства // Сборник научных трудов. Международная конференция с элементами научной школы для молодежи “Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения”, 8–13 ноября 2010, с. 98-100

2. Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф., Тимофеев К.Л. Сорбционное извлечение цветных металлов из карьерных и подотвальных вод // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2011): Материалы международного

совещания. Верхняя Пышма, 19-24 сентября 2011 г., Екатеринбург: Издательство “Форт Диалог-Исеть” с. 424-428.

3. Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф., Филатова А.В., Тимофеев К.Л. Очистка дренажных вод от металлов с использованием природного сорбента // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2011): Материалы международного совещания. Верхняя Пышма, 19-24 сентября 2011 г., Екатеринбург: Издательство “Форт Диалог-Исеть”, с. 487-490.

4. Тимофеев К.Л. Использование природных материалов для очистки сточных вод от металлов // ТЕЗИСЫ X Международной научно-технической конференции молодых специалистов. Новокузнецк: Отпечатано в ООО “Полиграфист” 20.04.2012, с.95-96

5. Тимофеев К. Л. Сорбционная очистка шахтных вод горнодобывающих предприятий Уральского региона // Eurasia Green [Текст] : материалы Междунар. конкурса науч.-исслед. проектов молодых ученых и студентов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2012., с.59-60

6. К.Л. Тимофеев, С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь, Л.Ф. Акулич. Определение оптимального режима сорбции в процессе очистки шахтных вод от цветных металлов // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО “УИПЦ”, 2012. с. 290–294.

Статьи в периодических изданиях:

1. Тимофеев К.Л., Акулич Л.Ф. Сорбционное извлечение тяжелых металлов из техногенных стоков // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2012/11. с. 26-30.